

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3600902 A1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**G11B 7/24**

②① Aktenzeichen: P 36 00 902.4  
②② Anmeldetag: 15. 1. 86  
②③ Offenlegungstag: 16. 7. 87

*Behördeneigentum*

DE 3600902 A1

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Schrott, Wolfgang, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Neumann, Peter, Dr., 6908 Wiesloch, DE; Hauser,  
Peter, Dr., 6703 Limburgerhof, DE

⑤④ **Optisches Aufzeichnungsmedium und Verfahren zu seiner Herstellung**

Optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend eine Speicherschicht und gegebenenfalls eine oder zwei Substratschichten, wobei die Speicherschicht Graphit als Speicher-material enthält, sowie ein Verfahren zur Herstellung des neuen optischen Aufzeichnungsmediums.

DE 3600902 A1

## Patentansprüche

1. Optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend eine Speicherschicht und gegebenenfalls eine oder zwei Substratschichten, dadurch gekennzeichnet, daß die Speicherschicht Graphit als Speichermaterial enthält.
2. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratschicht im wesentlichen aus Polymethylmethacrylat besteht.
3. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substratschicht im wesentlichen aus Polycarbonat besteht.
4. Verfahren zur Herstellung eines optischen Aufzeichnungsmediums gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man aus einer Graphitfolie einen Rohling mit einem Durchmesser von 10 bis 30 cm ausstanzt, diesen anschließend bei einem Druck von 300 bis 8000 bar preßt und ihn gegebenenfalls anschließend in einem weiteren Preßvorgang mit einer oder zwei Substratschichten versieht.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man vorgerillte Substratschichten verwendet.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues optisches Aufzeichnungsmedium mit Graphit als Speichermaterial sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Als optisches Aufzeichnungsmedium zur analogen oder digitalen Speicherung von Informationen mit Hilfe eines Laserlichtstrahles ist eine große Anzahl von Materialien beschrieben. Die Informationen werden dabei in Form von Löchern, Pits oder Blasen bzw. durch Phasenumwandlungen oder andere lokale Eigenschaftsänderungen in das jeweilige Speichermedium "eingeschrieben". Als Speichermedien sind dünne Schichten aus anorganischen Materialien, wie Metalle, Legierungen, dotierte Metalle, Metalloxide oder Metallsulfide, sowie aus organischen Verbindungen, insbesondere Farbstoffe aber auch flüssigkristalline Verbindungen oder Polymere sowie deren Kombinationen, beschrieben.

Farbstoffe weisen eine hohe Absorption auf, die auf die betreffende Laserwellenlänge hin optimiert werden kann, und zeichnen sich dabei durch niedrige Wärmeleitfähigkeit und variable Verarbeitungsmöglichkeiten (z. B. Vakuumverdampfen, Spincoating mit und ohne Bindemittel oder andere Zusatzstoffe) aus. Ihre optischen Daten (Real- und Imaginäranteil des Brechungsindex,  $[n, k]\lambda$ ) sind zumeist nicht ausreichend, so daß ein qualitativ hochwertiger Speicher nur mit abgestimmten Schichtdicken bzw. mit einer zusätzlichen Reflektorschicht erhalten werden kann. Darüberhinaus sind nur wenige geeignete IR-Farbstoffe bekannt, die im nahen Infrarotbereich (750–900 nm) ausreichend absorbieren, d. h., in dem Spektralbereich, in dem die technisch vorteilhaften Halbleiterlaser vom GaAlAs-Typ Licht emittieren, und mit denen optische Aufzeichnungsmedien sinnvoll "beschrieben" und "ausgelesen" werden. Daher sind zur Optimierung solcher Systeme Zusätze, wie Ruß oder Sauerstoff-Quencher notwendig, die einen "synergetischen Effekt" bewirken, die jedoch auch die Herstellung der Speicherschichten komplizieren.

Dünne Metallschichten, insbesondere Tellur und des-

sen Legierungen sowie modifizierte Materialien auf Basis von Tellur weisen zwar geeignete optische Daten (ausreichende Absorption und Reflexion) in einem breiten Wellenlängenbereich auf, zeigen jedoch relativ hohe Wärmeleitfähigkeiten und sind zumeist sehr korrosionsempfindlich.

Graphit, der auf Grund seiner Schichtstruktur Eigenschaften von organischen und anorganischen (metallischen) Materialien aufweist, sollte ein geeignetes Speichermaterial darstellen.

In der DE-A-21 50 134 ist ein optisches Aufzeichnungsmedium beschrieben, welches aus einer dünnen (ca. 0,5–1,0  $\mu\text{m}$ ) Schicht aus Rußteilchen in einem polymeren Bindemittel, vorzugsweise plastifizierte Nitrocellulose, auf einem wärmebeständigen Substrat (Glas) besteht. Mittels eines Laserstrahls wird das Schichtmaterial an den bestrahlten Stellen selektiv verdampft oder weggebrannt und dadurch ein Bild erzeugt.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß aufgespritzte, bindemittelhaltige Rußschichten infolge der Oberflächenrauigkeit nur eine geringe Reflektivität aufweisen und daher qualitativ hochwertige Speichermedien nur mit abgestimmten Schichtdicken bei vollständigem Materialabtrag erhalten werden und die Informationsdichte (durch große Signalfäche und Signalabstand) begrenzt bleibt.

Es wurde nun ein optisches Aufzeichnungsmedium gefunden, enthaltend eine Speicherschicht und gegebenenfalls eine oder zwei Substratschichten, wobei die Speicherschicht Graphit als Speichermaterial enthält.

Es wurde weiterhin gefunden, daß mit gepreßtem Graphit drastische Qualitätsverbesserungen unabhängig von der Schichtdicke erzielt werden. Außerdem kann bei der Herstellung der Speicherschicht auf einfache Verfahren zurückgegriffen werden.

Aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit (Chemostabilität) von Graphit, seiner Stabilität unter Anwendungsbedingungen sowie seiner toxikologischen Unbedenklichkeit eignet sich das System in idealer Weise für eine breite Anwendung im Bereich der Datenspeicher und anderer Aufzeichnungsmedien.

Das neue optische Aufzeichnungsmedium wird vorteilhaft erhalten, wenn man aus einer Graphitfolie einen Rohling mit einem Durchmesser von 10 bis 30 cm ausstanzt, diesen anschließend bei einem Druck von 300 bis 8000 bar vorzugsweise 500 bis 5000 bar und insbesondere 700 bis 1000 bar preßt und ihn gegebenenfalls anschließend in einem weiteren Preßvorgang mit einer oder zwei Substratschichten versieht.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßig so durchgeführt, daß man aus einer handelsüblichen, vorgepreßten Folie aus Graphit (s. a. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 14, Seite 616), wie sie z. B. auch zur Herstellung von Dichtungen für chemische Apparate verwendet wird, Scheiben mit einem Durchmesser von 10 bis 30 cm ausstanzt und diese in einem Preßwerkzeug preßt. Der Preßvorgang findet üblicherweise bei Raumtemperatur statt. Der jeweils optimale Druck richtet sich nach der Art des verwendeten Folienmaterials und nach der Fläche der Graphitscheibe. Beim Preßvorgang werden die vororientierten Graphitdomänen (Schichtstrukturen) weiter ausgerichtet und die Oberfläche homogenisiert, wobei ein metallischer Glanz auftritt. Bereits diese Schicht läßt sich mit einem Laserlichtstrahl "beschreiben". Die Eigenschaften dieses Speichers sind im allgemeinen nur von der Oberflächenqualität abhängig, nicht aber von der Schichtdicke.

Zur mechanischen Stabilisierung kann diese Graphitschicht mit einer oder zwei Substratschichten versehen werden. Diese bieten zusätzlich einen mechanischen Schutz der Oberfläche und somit der gespeicherten Information.

Als Substratschichten kommen alle diejenigen Materialien (Glas und Polymermaterialien) in Betracht, die ausreichende optische Qualitäten aufweisen. Vorzugsweise verwendet man Substratschichten aus Polymermaterial. Besonders bevorzugt sind dabei solche Substratschichten, die im wesentlichen aus Polymethylmethacrylat oder Polycarbonat bestehen.

Die Substratschichten können in einem zweiten Preßvorgang unter analogen Preßbedingungen, z. B. in Form von Disketten mit einer Dicke von 0,2 cm, auf die Graphitschicht aufgepreßt werden. Um ein optimales Haftvermögen der Substratschicht(en) auf dem Graphit zu erhalten, kann es von Vorteil sein, zusätzlich einen Klebstoff zu verwenden, um so ein Ankleben der Substratschicht(en) zu erreichen. Als Klebstoffe kommen dabei die üblichen, an sich bekannten Materialien, wie sie beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 14, S. 227 f, beschrieben sind, in Betracht.

Es können auch vorgerillte Substratschichten verwendet werden, um auf diese Weise eine Spurführung und schnellen Datenzugriff zu ermöglichen. Je nach Herstellungsbedingungen des Speichers können die Rillen im Substrat frei bleiben oder mit einem Material (z. B. Klebstoff) mit höherem Brechungsindex ausgefüllt werden.

Es ist aber auch möglich, einen zweiten Preßvorgang anzuschließen, ohne dabei Substratschichten auf das Graphitspeichermaterial aufzubringen. Vielmehr kann in diesem Fall mittels des zweiten Preßvorgangs durch Verwendung eines Masters eine Spurinformaton auf die Graphitschicht gebracht werden.

Wie sich überraschenderweise gezeigt hat, wirkt sich die Wärmeleitfähigkeit der Speicherschicht ( $\lambda > 200 \text{ W/mK}$ , in Schichtrichtung), die infolge der Schichtstruktur einen hohen Anisotropiekoeffizienten (ca 30) aufweist, nicht hinderlich aus, wenn man mit relativ kurzzeitigen Laserlichtimpulsen belichtet.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher beschrieben.

#### Beispiel 1

Eine Graphitscheibe mit einem Durchmesser von 10 cm wurde in einem Preßwerkzeug mit zentriertem Innenloch mit einem Druck von 750 bar gepreßt. Die so erhaltene Graphitschicht löste sich problemlos vom Preßwerkzeug und zeigte einen deutlichen metallischen Glanz. Diese Schicht hatte über einen großen Wellenlängenbereich eine Reflektivität von 30–35%.

Als Vergleich diente eine auf Glas aufgesprühte bindemittelhaltige Graphitschicht. Die Reflektivitätswerte dieser Schicht waren sowohl in unbehandeltem Zustand (rauhe Oberfläche) als auch nach leichtem Polieren (glatte Oberfläche) deutlich schlechter.

Mit einem fokussierten Laserlichtstrahl wurde mit verschiedenen Wellenlängen durch kurze Lichtimpulse Signale in das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmedium "eingeschrieben". Die Größe der Signale war abhängig von der Energiedichte und konnte durch Laserlichtenergie und Fokus bzw. Zeit reguliert werden. Die Signale heben sich durch eine Reflektivitätsänderung von der glatten ("unbeschriebenen") Umgebung ab. Es han-

delt sich dabei um geringe Vertiefungen durch lokal verdampftes Graphit oder um eine thermisch induzierte Aufrauhung der vormals glatten Graphitoberfläche bzw. um eine Kombination aus beiden Effekten. Durch Belichten mit einem gepulsten Farbstofflaser konnten so große Signale (Durchmesser bis 0,3 mm) eingeschrieben werden, daß eine Kontrastmessung mit einem durch Glasfaser gekoppeltem Spektrometer und Mikroskop möglich war. Aus den Reflektionsunterschieden (Reflexion bei 830 nm) zwischen Signal (13%) und Umgebung (33%) ergab sich ein Kontrast von 20% bei 830 nm.

#### Beispiel 2

Die Graphit-Speicherschicht wurde analog Beispiel 1 hergestellt und in einem zweiten Arbeitsgang mit einer Polymethylmethacrylat (PMMA)-Diskette (Dicke: 1 mm, Durchmesser 10 cm, zentriertes Innenloch mit 15 mm Durchmesser) so verpreßt, daß sich das Substrat nicht verformte. Um beide Schichten stabil aneinanderzufügen wurde eine Verklebung am äußeren und inneren Rand vorgenommen.

Die Speicherschicht ließ sich problemlos von der freien Seite (gegen Luft) und von der Substratseite (gegen PMMA) her "beschreiben". Der Kontrast war auf beiden Seiten im Rahmen der Fehlergrenzen gleich und die mikroskopischen Aufnahmen der Signale zeigten keine signifikanten Unterschiede. Eine Rauschmessung an einer qualitativ durchschnittlichen, nicht optimierten Speicherschicht ergab den 2,5 fachen Wert einer aufgedampften Tellur-Schicht.

#### Beispiel 3

Graphit-Speicherschichten wurden analog Beispiel 1 hergestellt und in einem zweiten Arbeitsgang zwischen zwei PMMA-Disketten (vgl. Beispiel 2) verklebt und/oder mit einem inneren und äußeren Haltering verklammert. Dadurch wurden zweiseitig identische, geschützte Sandwich-Speicher erhalten. Die Beschreibbarkeit und Qualität war mit den in Beispiel 1 und 2 beschriebenen Proben vergleichbar bei deutlich erhöhter mechanischer Stabilität.

#### Beispiel 4

Die Graphit-Speicherschicht wurde analog Beispiel 1 (Durchmesser 13 cm) hergestellt und in einem zweiten Arbeitsgang (analog Beispiel 3) zwischen zwei gerillte Polycarbonat-Disketten (Durchmesser 13 cm) verklebt. Die Beschreibbarkeit und Qualitätsmerkmale waren analog den voranstehenden Beispielen.

#### Beispiel 5

Ein Graphit-Speicher wurde analog Beispiel 4 aufgebaut. Als Substrat wurden jedoch zwei gerillte Polycarbonat-Schichten verwendet, deren Rillen mit einer bindemittelhaltigen Farbstofflösung durch Spincoating aufgefüllt waren, wobei die bindemittelhaltige Farbstoffschicht einen deutlich höheren Brechungsindex als Polycarbonat aufwies. Die Testergebnisse waren vergleichbar mit denen, welche mit einem in Beispiel 4 beschriebenen Speicher erzielt wurden.

#### Beispiel 6

Eine Graphit-Schicht wurde analog Beispiel 1 herge-

stellt. In einem zweiten Arbeitsgang wurde im Fall a) einseitig und im Fall b) beidseitig als Farbstoff Vanylphthalocyanin aufgedampft. In einem dritten Schritt wurde das Substrat (PMMA-Disketten) analog den Beispielen 3 bis 5 jeweils auf die Farbstoffschicht aufgebracht. In diesem System diente die Graphit-Schicht verglichen mit bekannten Speichermedien sowohl als Absorber als auch als Reflektor. Die Beschreibbarkeit mit einem auf das Absorptionsmaximum des Farbstoffes abgestimmten Wellenlängen des Laserlichtstrahles wurde bei niedrigeren Energiedichten erreicht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65